

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-187852

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.CI.

C04B 38/10

(21)Application number : 05-347788

(71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1993

(72)Inventor : OSHIMA KAZUYUKI
IMURA KOICHI
OKADA YUTAKA
TAZOE KEIKO

(54) CERAMIC POROUS BODY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily and inexpensively produce a ceramic porous body uniform in pore diameter, having a uniform pore distribution and having homogeneity as a whole with satisfactory dimensional precision in a short time.

CONSTITUTION: Ceramic powder and a hardenable org. substance are dispersed or dissolved in a solvent to prepare a ceramic slurry. A hardening agent is added to the ceramic slurry and this slurry is foamed by stirring. The foamed ceramic slurry retaining foams is molded and hardened. The resulting molded body is dried and sintered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-07299

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 17.05.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The ceramic porous body which dries [fabricates the ceramic slurry of the cellular maintenance state containing a hardenability component and a curing agent, hardens, and] and comes to calcinate, and consists of the ceramic aggregates of 10% or less of porosity, and is characterized by the whole porosity being 30 – 98%.

[Claim 2] (1) The slurry manufacture process of preparing the ceramic slurry which distributes or dissolved ceramic powder and the hardenability organic substance in the solvent, (2) A curing agent is added from a slurry manufacture process to a ceramic slurry. The ceramic slurry of the cellular maintenance state from a slurry foaming process and (3) slurry foaming process to which agitate and a ceramic slurry is made to foam is fabricated. The manufacture method of the ceramic porous body characterized by the bird clapper from dryness / baking process which dries the Plastic solid from fabrication / hardening process to stiffen and (4) fabrication / hardening process, and is made to sinter.

[Claim 3] The manufacture method of a ceramic porous body according to claim 2 that a hardenability organic substance is an epoxy system resin compound, and a curing agent is an amine system compound, an alcoholic system compound, butanoic acid, cresol, or a phthalic acid.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the ceramic porous body used for various uses, such as electronics material, such as light-construction material, such as a porosity tool member used for electronic-parts baking etc., flooring, and a wallplate, a heat insulator, filter material, a substrate, and vibrator, and its manufacture method about a ceramic porous body and its manufacture method in Seki.

[0002]

[Description of the Prior Art] The ceramic porous body is manufactured by various kinds of methods from the former. In recent years, the process of the ceramic porous body by gelling is performed especially. For example, after casting to a form block using the ceramic slurry which foamed and carried out cellular maintenance, there is a method of gelling a slurry by dehydration etc., carrying out fixed fabrication of the foam, and manufacturing a ceramic porous body. this method should foam a ceramic slurry -- after making it foam, slushing this into a mold with absorptivity or permeability, dehydrating, carrying out fall loss of the fluidity of a slurry and considering as a gel, it is the method of drying and sintering Moreover, it gels using crosslinking reaction, using hardenability resins, such as PVA (polyvinyl alcohol), as an option, the air bubbles in a slurry are fixed, and there is a method of obtaining a Plastic solid.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the above-mentioned dehydration gelling drying method, in the dehydration gelling processing for carrying out the dehydration gelling of the air-bubbles-like slurry, and fixing a cellular organization, between them, dehydration advances gradually from the form-block front face which mainly poured in the slurry, and an internal cellular organization grows, the diameter of air bubbles is large and it has a bird clapper. Therefore, the pore diameter is not uniform, it is easy to produce variation, and the ceramic porous body which sinters the Plastic solid after dehydration gelling dryness, and is obtained has the trouble that a homogeneous porous body is not obtained. Moreover, in the dehydration gelling drying method, dehydration to the Plastic-solid exterior is a requirement, and there is absorptivity of plaster, a filter paper, etc. as mold material which can be used for this reason, or it is limited to a thing with the permeability of a wire gauze etc. When the form block of these quality of the materials is used, a dimensional accuracy is low and problems, like the handling on work also becomes complicated are also mentioned.

[0004] On the other hand, by the method using hardenability resins, such as Above PVA, the reaction rate of these hardenability resins is slow, and hardening (fabrication) takes time, and degree of hardness sufficient by just hardening by crosslinking reaction is not obtained. Therefore, in ***** for hardenability resins, the using [together] method which combined a hardenability resin and the above-mentioned dehydration gelling dryness is taken in many cases, and the above-mentioned problem in the dehydration gelling drying method arises similarly after all. this invention solves the trouble in the above-mentioned dehydration gelling drying method, and irrespective of a closed pore or an open pore, the pore of the ceramic porous body obtained has a uniform pore diameter, and aims at offer of a method whose pore distribution is a short time, and its dimensional accuracy is good, and it manufactures easily and cheaply a ceramic porous body uniform and homogeneous as a whole.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the ceramic porous body which fabricates the ceramic slurry of the cellular maintenance state containing a hardenability component and a curing agent, hardens, dries, comes to calcinate, and consists of the ceramic aggregates of 10% or less of porosity, and is characterized by the whole porosity being 30 - 98% is offered. Moreover, the slurry manufacture process that this invention prepares the ceramic slurry which distributes or dissolved (1) ceramic powder and the hardenability organic substance in the solvent, (2) A curing agent is added from a slurry manufacture process to a ceramic slurry. The ceramic slurry of the cellular maintenance state from a slurry foaming process and (3) slurry foaming process to which agitate and a ceramic slurry is made to foam is fabricated. The manufacture method of the ceramic porous body characterized by the bird clapper from dryness / baking process which dries the Plastic solid from fabrication / hardening process to stiffen and (4) fabrication / hardening process, and is made to sinter is offered. An epoxy system resin compound is mentioned as a hardenability organic substance in the manufacture method of the ceramic porous body of the above-mentioned this invention, and an amine system compound, an alcoholic system compound, butanoic acid, cresol, or a phthalic acid is mentioned as a curing agent.

[0006]

[Function] this invention is constituted as mentioned above, with the ceramic raw material, dispersion medium, and frothing agent which are the usual constituent as a ceramic slurry for manufacture of a ceramic porous body, since it adds an epoxy resin system compound as a hardenability resin, by choosing the kind of curing agent suitably, it can be controlled to arbitrary cure rates, can be compared with the polyfunctional polymer especially added as a conventional hardenability resin, and can raise a cure rate. Therefore, coalesce growth of the internal air bubbles in the conventional dehydration gelling drying method can be inhibited, the cellular state in the slurry which was poured into the form block and put can be held stably, and the uniform whole pore distribution can obtain a homogeneous ceramic porous body with a uniform pore diameter.

[0007] Hereafter, this invention is explained in detail. As the ceramic raw material used for this invention Although not restricted especially, what is well used as a ceramic porous body, for example, an alumina, (aluminum 2O3), a zirconia (ZrO2), partial stabilization or a stabilized zirconia, a spinel (MgAl 2O4), a silicon carbide (SiC), a mullite (3aluminum2 O3 and 2SiO2), a magnesia (MgO), silicon nitride (Si 3N4), etc. are usually mentioned. These raw materials can mix and use

independent or plurality. The above-mentioned ceramic raw material is usually used with the powder of 0.1–100 micrometers of mean particle diameters. Moreover, you may mix and use powdered ceramics, fibrous ceramics, for example, a ceramic fiber, and a carbon fiber. Usually, in dispersion media, such as water and alcohol, it can be made to be able to distribute with frothing agents, such as surfactants, such as for example, a lauryl sulfuric-acid triethanolamine, and the ceramic slurry of this invention can obtain the powder of the above-mentioned ceramic raw material. In this invention, it is desirable to use water as a solvent in consideration of workability, cost, and handling. In this case, especially the ceramic raw material powder concentration in a ceramic slurry is not restricted, and can be suitably chosen by the particle size distribution of the Plastic-solid configuration made into the purpose, and ceramic raw material powder etc. Usually, it is about 60 – 80 % of the weight. Moreover, to a ceramic slurry, you may add a dispersant, a deflocculant, a foam stabilizer, a ready bubble assistant, and a thickener.

[0008] In this invention, churning mixture is carried out enough and let the hardenability organic substance be a uniform slurry, after adding further to the slurry obtained as mentioned above. The water-soluble epoxy resin compound which has compatibility with the water of the solvent mainly used as the hardenability organic substance which is the hardenability component used by this invention is desirable. Compared with other polyfunctional polymer used as a hardenability compound by the conventional method, the epoxy resin system compound of the hardenability organic substance used by this invention can control a cure rate comparatively easily, it can be doubled with various process conditions etc., and it can operate [the kind of curing agent of correspondence can be chosen suitably,] it by selection of various curing agents, and is desirable, especially, compared with other polyfunctional polymer, a cure rate can be boiled markedly and can be made quick

[0009] The ceramic slurry which carried out addition mixture of the hardenability components, such as the above-mentioned water-soluble epoxy resin compound, is either before and after the cellular formation by mechanical agitation, adds the curing agent corresponding to the added hardenability component, and fabricates by carrying out pouring etc. to a form block as a slurry of a cellular maintenance state. In this invention, the curing agent which formed air bubbles or is added to the ceramic slurry before formation can be suitably chosen from what a cellular state is held [what] and stiffens a slurry in an operation with a hardenability compound. In this invention, if it is the water-soluble epoxy resin compound with which a hardenability compound is used suitably as mentioned above, what carries out polymerization reaction to epoxy, such as alcoholic system compounds, such as an amine system compound and various alcohol, butanoic acid, cresol, and a phthalic acid, and hardens a slurry as a curing agent will be mentioned. the mixing ratio of a hardenability compound and a curing agent — although a rate changes with each compounds to be used and a hardenability compound should just usually add the curing agent for the equivalent which a hardening reaction takes, it is desirable to choose suitably by other operating conditions etc. and to secure the predetermined setting time For example, when applying the curing agent of an amine system, using an epoxy resin compound as a hardening component, the range of the weight ratio of an epoxy resin compound / amine system compound is usually about three to four. However, it changes also with concentration in a slurry also in this case, and it is necessary to take into consideration and choose the amount of solvents.

[0010] In the above-mentioned curing agent, especially an amine system curing agent can stiffen a slurry for a short time, and is desirable. As an amine system curing agent, generally, the wide range thing is known and the molecular weight exists from a small thing to a big thing. Generally, what has simple structure with small molecular weight, such as a monomethylamine, a dimethylamine, and a trimethylamine, has the low boiling point, and since the steam has strong toxicity, there is a problem on handling in industrial use. Therefore, it is desirable to use methylamino propylamine with comparatively large molecular weight, dimethylamino propylamine, diethylamino propylamine, iminobis propylamine, methyliminobispropylamine, etc. as an amine system curing agent in this invention. The boiling point of these amine system compounds is also high, is comparatively stable in ordinary temperature, and they do not have a problem on work.

[0011] Since it does not need to deliquor solvents, such as water, outside unlike dehydration gelling dryness of the aforementioned conventional method, it is not necessary to produce the form block of this invention with the material which has absorptivity and permeability, and especially, there is no limit in the quality of the material, and the material of the various quality of the materials can be used for it. Specifically, resins, such as various metals, an acrylic, polypropylene, and a polytetrafluoroethylene (tradename Teflon), various rubber, etc. are usually used. In this case, since a metal and an acrylic resin have a possibility of pasting up with an epoxy resin system compound, it is desirable into the portion in contact with a ceramic slurry an application and to coat and to use release agents, such as a Teflon system resin.

[0012] In this invention, it is foamed in the phenomenon which has occurred in the aforementioned hardening reaction process by stirring, and the ceramic slurry immediately after cellular formation has a diameter of a foam in the state where the uniform foam was held. The cellular whole maintenance slurry of this state is covered, epoxy polymerization reaction advances, and hardening takes place. Therefore, the cellular growth by the coalesce made into the problem by the conventional dehydration gelling drying method is suppressed, and the pore diameter of the Plastic solid after hardening also becomes uniform. Moreover, in hardening process, since a dehydration phenomenon does not happen, there is no contraction leading to [such as a crack at the time of dryness and a crack,] generating, defective generating by the Plastic solid decreases, and the manufacture yield improves. Furthermore, since the Plastic solid by which the diameter of a foam held the uniform foam and was hardened is obtained by unmolding, the pore which has a uniform pore diameter can consider as the homogeneous ceramic porous body distributed uniformly by considering as a sintered compact through subsequent moisture removal dryness, degreasing, and baking. As mentioned above, according to this invention, a pore distribution can manufacture a uniform ceramic porous body easily and cheaply with a uniform pore diameter irrespective of the porosity.

[0013]

[Example] this invention is explained still in detail based on an example. However, this invention is not restricted to the following example.

It is as example 1 raw-material ceramic powder as 1kg of alumina (aluminum 2O3) powder of 1 micrometer of mean particle diameters, and a hardenability component. Mixed 25g of ammonium stearates to 80g of epoxy resin compounds, and the ceramic slurry which mixed 200g of ion exchange water of 3g of polycarboxylic-acid ammonium system compounds, and a solvent with the ball mill for 15 hours, and was obtained as a dispersant as foam formation material, agitated to it by heater rotation type bubble Tachiki for 1 hour, the slurry was made to foam to it, and the cellular maintenance slurry of specific gravity 0.4 was prepared. Further, after adding iminobis propylamine 21g as a curing agent and carrying out stirring mixture by aforementioned bubble Tachiki, it slushed into the form block made of the

silicone rubber of the shape of a cylindrical shape with a bore [of 40mm], and a height of 30cm, and after putting for 40 minutes and stiffening the obtained cellular maintenance slurry at a room temperature, it unmolded to it.
[0014] After drying for 24 hours in the air atmosphere of the temperature of 20 degrees C, and 80% of relative humidity, dehydration dryness of the obtained Plastic solid was carried out for 6 hours in the dryness air atmosphere of the temperature of 40 degrees C, and 30% of relative humidity. After 500 degrees' C having carried out in 50 degrees C /in an hour, and 500-'s1650 degrees' C having carried out the temperature up of this Plastic solid that carried out dehydration dryness by the 150 degrees C [/hour] programming rate and holding it at 1650 degrees C for 4 hours, the temperature was lowered to the room temperature with the cooling rate of 150 degrees C/hour, and the porosity alumina sintered compact was obtained. The physical properties of the sintered compact obtained as mentioned above were measured by the Archimedes method. Consequently, they were 75% of appearance porosity, and bulk specific gravity 0.95. Moreover, as a result of inspecting a sintered compact by SEM (scanning electron microscope), spherical pore with a diameter of 50-500 micrometers was observed.

[0015] Dryness was performed at 60 degrees C for 6 hours except polymerization degree 300 having used polyvinyl alcohol 25g instead of the epoxy resin compound as an example of comparison 1 hardenability component, preparing an alumina ceramic slurry like an example 1, fabricating by agitating and foaming like an example 1 and having made the foam form, and putting a cellular maintenance slurry into a form block. The major-diameter foam with a diameter of about 1mm or more expected to be based on coalesce of a foam after dryness as a result of inspecting the Plastic solid unmolded and obtained by SEM was observed.

[0016] Each raw material component was mixed by the mixed ratio of the preparation weight (g) of each raw material component to the 1000g of the same alumina powder as the example 1 shown in two to example 8 table 1, the alumina ceramic slurry was prepared, and sintering was produced like the example 1. The porosity alumina sintered compact was manufactured for all. In this case, it turns out that the setting time changes with a solvent, the epoxy resin compound of a hardenability component, and the preparation rates of a curing agent as shown in Table 1.

[0017] At a preparation rate shown in example of comparison 2 table 1, the sintered compact was produced like the example 1 except having mixed the raw material component. Consequently, hardening took 120 minutes and the long time.

[0018] Although sintered-compact production was operated like the example 1 except having mixed the raw material component at a preparation rate shown in example of comparison 3 table 1, since the hardening reaction already advanced in part after curing agent addition at the time of stirring mixture and the viscosity of a cellular maintenance slurry rose, a fluidity was not able to become bad and was not able to slush into the form block.

[0019]
[Table 1]

		溶媒 イオン 交換水	分散剤 ポリカル ボン酸ア ンモニウ	起泡剤 ステアリン 酸アンモニ ウム	硬化性成分 ポリエポキ シ化合物	硬化剤 イミノビ スプロピ ルアルミン	鋳込み後の 硬化時間 (分)
実 施 例	1	200	3	25	80	21	40
	2	200	3	25	70	18	60
	3	200	3	25	92	24	15
	4	310	3	25	80	21	60
	5	310	3	25	92	24	40
	6	310	3	25	158	41	15
	7	160	3	25	80	21	20
	8	160	3	25	70	18	30
比較 例	1	200	3	25	PVA 25	0	-
	2	200	3	25	50	13	120
	-	-	-	--	--	--	--



*) Hardening takes place in part during notes 1:churning, and fabrication is impossible.

[0020] It turns out that an epoxy resin compound can be used as a hardenability component, an amine system compound is used as a curing agent, and the setting time can be adjusted from the above-mentioned example and the example of comparison with the mixed ratio and a ratio with the solvent in the ceramic slurry for fabrication.
[0021]

[Effect of the Invention] Since this invention is stabilized as it is, can maintain the ceramic slurry regime for fabrication which was distributed uniformly and formed the uniform foam and can be solidified, uneven-ization of the pore diameter by coalesce of a foam etc. can be prevented, and it has a uniform pore diameter, and a pore distribution is uniform and can manufacture a porosity ceramic sintered compact homogeneous on the whole.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-187852

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 4 B 38/10

識別記号 H
府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-347788	(71)出願人	000221122 東芝セラミックス株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日	平成5年(1993)12月24日	(72)発明者	大嶋 一之 神奈川県秦野市曾屋30 東芝セラミックス 株式会社開発研究所内
		(72)発明者	井村 浩一 神奈川県秦野市曾屋30 東芝セラミックス 株式会社開発研究所内
		(72)発明者	岡田 裕 愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セ ラミックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 赤野 牧子 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミック多孔体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 均一な気孔径を有し、気孔分布が均一で全体として均質なセラミック多孔体を、短時間で、寸法精度良く、容易且つ安価に製造する。

【構成】 (1) セラミックス粉末と硬化性有機物質とを溶媒に分散または溶解させたセラミックスラリーを調製するスラリー調製工程、(2) スラリー調製工程からのセラミックスラリーに硬化剤を添加し、攪拌セラミックスラリーを発泡させるスラリー発泡工程、(3) スラリー発泡工程からの気泡保持状態のセラミックスラリーを成形し、硬化させる成形・硬化工程、及び(4) 成形・硬化工程からの成形体を乾燥、焼結させる乾燥・焼成工程からなることを特徴とするセラミック多孔体の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化性成分と硬化剤とを含有する気泡保持状態のセラミックスラリーを成形、硬化、乾燥、焼成してなり、気孔率10%以下のセラミックス骨材から構成され、かつ全体の気孔率が30~98%であることを特徴とするセラミック多孔体。

【請求項2】 (1) セラミックス粉末と硬化性有機物質とを溶媒に分散または溶解させたセラミックスラリーを調製するスラリー調製工程、(2) スラリー調製工程からのセラミックスラリーに硬化剤を添加し、攪拌しセラミックスラリーを発泡させるスラリー発泡工程、

(3) スラリー発泡工程からの気泡保持状態のセラミックスラリーを成形し、硬化させる成形・硬化工程、及び
(4) 成形・硬化工程からの成形体を乾燥、焼結させる乾燥・焼成工程からなることを特徴とするセラミック多孔体の製造方法。

【請求項3】 硬化性有機物質がエポキシ系樹脂化合物であって、硬化剤がアミン系化合物、アルコール系化合物、酪酸、クレゾールまたはフタル酸である請求項2記載のセラミック多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セラミック多孔体及びその製造方法に関し、特に、電子部品焼成等に使用される多孔質道具部材、床材、壁材等の軽量構造材、断熱材、フィルター材、基板、振動子等のエレクトロニクス材等の各種用途に用いられるセラミックス多孔体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 セラミック多孔体は、従来から各種の方法により製造されている。近年、特に、ゲル化によるセラミック多孔体の製法が行われている。例えば、発泡して気泡保持したセラミックスラリーを用い、成形型に铸込んだ後、脱水等によりスラリーをゲル化し気泡を固定成形してセラミック多孔体を製造する方法がある。この方法はセラミックスラリーを泡立て発泡させ、これを吸水性または通気性のある型に流し込み、脱水してスラリーの流动性を低下喪失させゲル状とした後、乾燥、焼結する方法である。また、別の方法として、PVA(ポリビニルアルコール)等の硬化性樹脂を用い架橋反応を利用してゲル化してスラリー中の気泡を固定し、成形体を得る方法がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の脱水ゲル化乾燥法では、気泡状スラリーを脱水ゲル化して気泡組織を固定するための脱水ゲル化処理において、脱水は主にスラリーを注入した成形型表面から徐々に進行し、その間に、内部の気泡組織が成長して気泡径が大きくなることがある。そのため、脱水ゲル化乾燥後の成形体を焼結して得られるセラミック多孔体は、その気孔径が均一でな

くバラツキが生じ易く、均質な多孔体が得られない問題点がある。また脱水ゲル化乾燥法においては、成形体外部への脱水が必要条件であり、このため用いることのできる型材として石膏、漿紙等の吸水性のある、または金網等の通気性のあるものに限定される。これらの材質の成形型を用いた場合、寸法精度が低く、また、作業上の取扱も煩雑になる等の問題も挙げられる。

【0004】 一方、上記PVA等の硬化性樹脂を用いる方法では、これらの硬化性樹脂の反応速度が遅く硬化(成形)に時間がかかり、また架橋反応による硬化だけでは十分な硬度が得られない。そのため硬化性樹脂用い方法では、硬化性樹脂と上記の脱水ゲル化乾燥とを組み合わせた併用法を探る場合が多く、結局、脱水ゲル化乾燥法での上述の問題が同様に生じる。本発明は、上記脱水ゲル化乾燥法における問題点を解決し、得られるセラミック多孔体の気孔が閉気孔または開気孔に拘わらず、均一な気孔径を有し、気孔分布が均一で全体として均質なセラミック多孔体を、短時間で、寸法精度良く、容易且つ安価に製造する方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、硬化性成分と硬化剤とを含有する気泡保持状態のセラミックスラリーを成形、硬化、乾燥、焼成してなり、気孔率10%以下のセラミックス骨材から構成され、かつ全体の気孔率が30~98%であることを特徴とするセラミック多孔体が提供される。また、本発明は(1)セラミックス粉末と硬化性有機物質とを溶媒に分散または溶解させたセラミックスラリーを調製するスラリー調製工程、

(2) スラリー調製工程からのセラミックスラリーに硬化剤を添加し、攪拌しセラミックスラリーを発泡させるスラリー発泡工程、(3) スラリー発泡工程からの気泡保持状態のセラミックスラリーを成形し、硬化させる成形・硬化工程、及び(4) 成形・硬化工程からの成形体を乾燥、焼結させる乾燥・焼成工程からなることを特徴とするセラミック多孔体の製造方法を提供する。上記本発明のセラミック多孔体の製造方法における硬化性有機物質としてエポキシ系樹脂化合物が挙げられ、硬化剤としてはアミン系化合物、アルコール系化合物、酪酸、クレゾールまたはフタル酸が挙げられる。

【0006】

【作用】 本発明は上記のように構成され、セラミック多孔体の製造のためのセラミックスラリーとして、通常の構成成分であるセラミックス原料、分散媒及び起泡剤と共に、硬化性樹脂としてエポキシ樹脂系化合物を添加するため、硬化剤の種類を選択することにより、任意の硬化速度にコントロールでき、特に、従来の硬化性樹脂として添加されていた多官能性ポリマーに比し、硬化速度を高めることができる。従って、従来の脱水ゲル化乾燥法における内部気泡の合体成長を抑止でき、成形型に注入され静置されたスラリー中の気泡状態を安定に保

3

持して、均一な気孔径で均一な気孔分布の全体が均質なセラミック多孔体を得ることができる。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に使用されるセラミックス原料としては、特に制限されるものでないが、通常、セラミック多孔体としてよく用いられるものの、例えば、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、部分安定化または安定化ジルコニア、スピネル (MgAl_2O_4)、炭化珪素 (SiC)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、マグネシア (MgO)、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 等が挙げられる。これら原料は単独または複数を混合して使用することができる。上記セラミックス原料は、通常、例えば平均粒径 0.1 ~ 100 μm の粉末で使用する。また、粉末状セラミックスと繊維状セラミックス、例えば、セラミックスファイバー、カーボンファイバーとを混合して使用してもよい。本発明のセラミックスラリーは、通常、上記セラミックス原料の粉末を、例えば水、アルコール等の分散媒中に、例えばラウリル硫酸トリエタノールアミン等界面活性剤等の起泡剤と共に分散させて得ることができる。本発明においては、作業性、コスト、ハンドリングに考慮して溶媒として水を用いるのが好ましい。この場合、セラミックスラリー中のセラミックス原料粉末濃度は、特に、制限されるものでなく、目的とする成形体形状、セラミックス原料粉末の粒度分布等により、適宜選択することができる。通常、約 60 ~ 80 重量%である。また、セラミックスラリーには分散剤、解膠剤、整泡剤、整泡助剤、増粘剤を添加してもよい。

【0008】本発明においては、硬化性有機物を、上記のようにして得られるスラリーに、更に添加した後、十分攪拌混合して均一なスラリーとする。本発明で用いる硬化性成分である硬化性有機物としては、主に用いられる溶媒の水との相溶性を有する水溶性エポキシ樹脂化合物が好ましい。本発明で用いる硬化性有機物のエポキシ樹脂系化合物は、従来法で硬化性化合物として用いられる他の多官能性ポリマーと比べ、対応の硬化剤の種類を適宜選択することができ、各種硬化剤の選択により、比較的容易に硬化速度をコントロールすることができ、種々の成形条件等に合わせ操作することができ好ましい。特に、他の多官能性ポリマーに比べて硬化速度を格段に速くすることができる。

【0009】上記水溶性エポキシ樹脂化合物等の硬化性成分を添加混合したセラミックスラリーは、機械的攪拌による気泡形成の前後のいずれかで、添加した硬化性成分に対応する硬化剤を添加し、気泡保持状態のスラリーとして成形型に注入等して成形する。本発明において、気泡を形成した、または、形成前のセラミックスラリーに添加する硬化剤は、硬化性化合物との作用でスラリーを気泡状態を保持して硬化させるものから適宜選択することができる。本発明において、硬化性化合物が上記のように好適に用いられる水溶性エポキシ樹脂化合物であ

10

20

30

40

50

4

れば、硬化剤としては、アミン系化合物、各種アルコール等のアルコール系化合物、酪酸、クレゾール、フタル酸等エポキシと重合反応してスラリーを硬化するものが挙げられる。硬化性化合物と硬化剤との混合比率は用いる各化合物によって異なり、通常、硬化性化合物が硬化反応に要する当量分の硬化剤を添加すればよいが、他の操作条件等により適宜選択し、所定の硬化時間を確保するようにするのが好ましい。例えば、硬化成分としてエポキシ樹脂化合物を用い、アミン系の硬化剤を適用する場合、通常、エポキシ樹脂化合物/アミン系化合物の重量比は約 3 ~ 4 の範囲である。しかし、この場合も、スラリー中の濃度によって異なり、溶媒量とを勘案して選択する必要がある。

【0010】上記硬化剤の中で、特に、アミン系硬化剤は短時間でスラリーを硬化させることができ好ましい。アミン系硬化剤としては、一般にその分子量は広範囲であることが知られており、小さいものから大きなものまで存在する。一般的に、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等の分子量が小さく構造が単純なものは、沸点が低く、その蒸気は毒性が強いため、工業的使用にはハンドリング上の問題がある。そのため、本発明においてアミン系硬化剤としては、比較的分子量の大きいメチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等を用いるのが好ましい。これらのアミン系化合物は、沸点も高く、常温では比較的安定であり作業上の問題もない。

【0011】本発明の成形型は、前記従来法の脱水ゲル化乾燥と異なり水等の溶媒を外部に脱溶媒する必要がないため、吸水性、通気性を有する材料で作製する必要がなく、特に、その材質に制限がなく、各種材質の材料を用いることができる。具体的には、各種金属、アクリル、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（商品名テフロン）等の樹脂類、各種ゴム等が、通常用いられる。この場合、金属やアクリル系樹脂は、エポキシ樹脂系化合物と接着するおそれがあるため、セラミックスラリーと接触する部分に、テフロン系樹脂等離型剤を塗布やコーティングして用いるのが好ましい。

【0012】本発明において、前記硬化反応過程で生じている現象は、攪拌により発泡され気泡形成直後のセラミックスラリーは、気泡径が均一な気泡を保持した状態にある。この状態の気泡保持スラリー全体にわたり、エポキシ重合反応が進行して硬化が起こる。そのため、従来の脱水ゲル化乾燥法で問題とされている合体等による気泡成長が抑制され、硬化後の成形体の気孔径も均一となる。また、硬化過程では脱水現象が起こらないため、乾燥時の亀裂や割れ等の発生原因となる収縮がなく、成形体での欠陥発生が減少し、製造歩留が向上する。更に、気泡径が均一な気泡を保持して硬化された成

5

形体が脱型により得られるため、その後の水分除去乾燥、脱脂、焼成を経て焼結体とすることにより、均一な気孔径を有する気孔が均一に分散された均質なセラミック多孔体とすることができます。上記のように、本発明によれば、その気孔率にかかわらず、均一な気孔径で、気孔分布が均一であるセラミック多孔体を容易に、かつ安価に製造することができる。

【0013】

【実施例】本発明について実施例に基づき、更に詳細に説明する。但し、本発明は、下記の実施例に制限されるものでない。

実施例1

原料セラミック粉末として平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナ(Al_2O_3)粉末 1 kg 、硬化性成分としてエポキシ樹脂化合物 80 g 、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム系化合物 3 g 、溶媒のイオン交換水 200 g を、ポールミルで 1.5 時間混合して得られたセラミックスラリーに、起泡材としてステアリン酸アンモニウム 2.5 g を混合し、ヒーター回転タイプの泡立機にて 1 時間攪拌し、スラリーを発泡させ、比重 0.4 の気泡保持スラリーを調製した。得られた気泡保持スラリーに、更に、硬化剤としてイミノビスプロピルアミン 2.1 g を添加して、前記泡立機で攪拌混合した後、内径 4.0 mm 、高さ 3.0 cm の円筒形状のシリコーンゴム製の成形型に流し込み、室温で 40 分静置し硬化させた後、脱型した。

【0014】得られた成形体を、温度 20°C 、相対湿度 80% の大気雰囲気中で 2.4 時間乾燥した後、温度 40°C 、相対湿度 30% の乾燥大気雰囲気中で 6 時間脱水乾燥した。この脱水乾燥した成形体を、 500°C までは $50^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、 $500\sim1650^\circ\text{C}$ までは $150^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で昇温し、 1650°C で 4 時間保持した後、冷却速度 $150^\circ\text{C}/\text{時間}$ で室温まで降温し、多孔質アルミナ焼結体を得た。上記のようにして得られた焼結体の物性を、アルキメデス法により測定を行った。その結

6

果、見かけ気孔率 7.5% 、かさ比重 0.95 であった。また、焼結体をSEM(走査電子顕微鏡)で検査した結果、直径 $50\sim500\text{ }\mu\text{m}$ の球状の気孔が観察された。

【0015】比較例1

硬化性成分としてエポキシ樹脂化合物の代わりに重合度 300 のポリビニルアルコール 25 g 用いた以外は、実施例1と同様にしてアルミナセラミックスラリーを調製し、実施例1と同様に攪拌、発泡して気泡を形成させて成形を行い、成形型に気泡保持スラリーを入れたまま、 60°C で 6 時間乾燥を行った。乾燥後、脱型して得た成形体を、SEMで検査した結果、気泡の合体によると見られる直径約 1 mm 以上の大径気泡が観察された。

【0016】実施例2~8

表1に示した実施例1と同一のアルミナ粉末 1000 g に対する各原料成分の調合重量(g)の混合比率で各原料成分を混合して、アルミナセラミックスラリーを調製し、実施例1と同様にして焼結を作製した。いずれも多孔質アルミナ焼結体が製造された。この場合、溶媒、硬化性成分のエポキシ樹脂化合物及び硬化剤の調合割合によって、表1に示すように硬化時間が変化することが分かる。

【0017】比較例2

表1に示した調合割合で、原料成分を混合した以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製した。その結果、硬化に 120 分と長時間を要した。

【0018】比較例3

表1に示した調合割合で、原料成分を混合した以外は、実施例1と同様にして焼結体作製の操作を行ったが、硬化剤添加後、攪拌混合時にすでに一部硬化反応が進行し、気泡保持スラリーの粘度が上昇したため、流動性が悪くなり成形型に流し込むことができなかった。

【0019】

【表1】

		溶 媒 イオン 交換水	分散剤 ポリカル ポン酸ア ンモニウム	起泡剤 ステアリン 酸アンモニ ウム	硬化性成分 ポリエボキ シ化合物	硬化剤 イミノビ スプロビ ルアミン	焼込み後の 硬化時間 (分)
実 施 例	1	200	3	25	80	21	40
	2	200	3	25	70	18	60
	3	200	3	25	92	24	15
	4	310	3	25	80	21	60
	5	310	3	25	92	24	40
	6	310	3	25	158	41	15
	7	160	3	25	80	21	20
	8	160	3	25	70	18	30
比 較 例	1	200	3	25	PVA 25	0	-
	2	200	3	25	50	13	120
	3	160	3	25	92	24	*)注1

*) 注 1 : 搅拌中に一部硬化が起こり、成形不可。

【0020】上記実施例及び比較例より、硬化性成分としてエボキシ樹脂化合物、硬化剤としてアミン系化合物を行い、その混合比率及び成形用セラミックスラリー中の溶媒との比率により硬化時間を調整できることが分かる。

【0021】

【発明の効果】本発明は、均一な気泡を均一に分散させて形成した成形用セラミックスラリー状態をそのまま安定して維持して固化することができるため、気泡の合体等による気孔径の不均一化を防止することができ、均一な気孔径を有し、気孔分布が均一で、全体的に均質な多孔質セラミック焼結体を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田添 恵子

愛知県刈谷市小垣江町南藤1番地 東芝セ
ラミックス株式会社内